

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-80270
(P2000-80270A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 77/06		C 0 8 L 77/06	
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
H 0 1 R 13/46	3 0 1	H 0 1 R 13/46	3 0 1 B
// (C 0 8 L 77/06			
77:02			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-187359	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年7月1日 (1999.7.1)	(72) 発明者	網本 良勝 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-187217	(72) 発明者	小合 佳正 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成10年7月2日 (1998.7.2)	(72) 発明者	作花 正行 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100067183 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 半芳香族ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温高湿下でのクリープ特性等の特性に優れていると共に、成形の際に金型汚れが生じにくく、しかも金型離型性が改善された半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【解決手段】 (A) ジカルボン酸成分単位の少なくとも45モル%以上が、テレフタル酸成分単位であり、ジアミン成分単位が、直鎖アルキレンジアミン成分単位および/または側鎖アルキル基を有するアルキレンジアミン成分単位から成るポリアミド共重合体98~65重量% (B) ラクタムから誘導される構成単位、アミノカルボン酸から誘導される構成単位又はドデカン二酸とジアミンとから誘導される構成単位を含む脂肪族ポリアミド1~10重量% (C) グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体のグラフト変性体又は該芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の水素化物のグラフト変性体1~25重量%からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主たる構成成分単位がジカルボン酸成分単位とジアミン成分単位とからなる繰り返し単位から形成されるポリアミドであって、

該ジカルボン酸成分単位の少なくとも45モル%以上が、テレフタル酸成分単位であり、

該ジアミン成分単位が、炭素原子数4～18の直鎖アルキレンジアミン成分単位および／または側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位から成るポリアミド共重合体、

(B) (i)炭素原子数12のラクタムから誘導される構成単位、(ii)炭素原子数12のアミノカルボン酸から誘導される構成単位及び(iii)ドデカン二酸とジアミンとから誘導される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位として含む脂肪族ポリアミド、

(C) グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体のグラフト変性体及び該芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の水素化物のグラフト変性体からなる群より選ばれる少なくとも1種のグラフト変性物、を含有して成り、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量当り、前記

(A)成分を98乃至65重量%、前記(B)成分を1乃至10重量%、及び前記(C)成分を1乃至25重量%の割合で含有していることを特徴とする半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド共重合体(A)が、全ジカルボン酸単位当り55モル%以下の範囲でテレフタル酸以外の芳香族カルボン酸単位及び／又は炭素数4～20の脂肪族ジカルボン酸単位を含有している請求項1に記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 示差走査型熱量計(DSC)による測定において165乃至230℃の範囲に融点(Tm)が観測されることを特徴とする請求項1に記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアミド共重合体(A)のジアミン成分単位が、炭素原子数4～18の直鎖アルキレンジアミン成分単位55～99モル%および／または側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位1～45モル%から成ることを特徴とする請求項1に記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪族ポリアミド(B)が、(i)炭素原子数12のラクタムから誘導される構成単位、(ii)炭素原子数12のアミノカルボン酸から誘導される単位および(iii)ドデカン二酸とジアミンとから誘導される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を、少なくとも50モル%以上含有する脂肪族ポリアミドであることを特徴とする請求項1に記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項6】 芳香族ポリアミド(A)の融点が、280乃至330℃であることを特徴とする請求項1に記載

の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項7】 前記ポリアミド(B)は、射出成形による試験片について、ASTM D790により測定した曲げ弾性率が1300MPa以上である請求項1乃至6の何れかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項8】 前記グラフト変性物(C)は、密度が0.85～0.95g/cm³の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

10 【請求項9】 ポリアミド樹脂組成物が、樹脂成分100重量部に対して、1～200重量部の無機充填材を含有することを特徴とする請求項1乃至8の何れかに記載の半芳香族ポリアミド樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1乃至9の何れかの半芳香族ポリアミド樹脂組成物より成形されたコネクタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温高湿下での耐クリープ性に優れていると共に、特に成形時における金型汚れが少なく且つ金型離型性の良好な半芳香族ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から耐衝撃性を有する半芳香族ポリアミドに関しては、種々の提案がされており、例えば特開平4-108855号公報には、テレフタル酸単位50～100モル%およびテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸あるいは炭素数6～18の直鎖状脂肪族ジカルボン酸単位0～40モル%からなるジカルボン酸単位

(a)と、アルキレンジアミン単位(b)とを有する半芳香族ポリアミドと変性弾性共重合体とからなるポリアミド組成物を製造する方法について開示されている。

【0003】また、このような半芳香族ポリアミドと変性弾性重合体とからなる組成物は、耐熱性および耐衝撃性に優れていることも知られている。(特開平2-41318号、特開平5-98152号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このようなポリアミドは、耐衝撃性、耐熱性、機械的特性および化学的物性的特性に関しては著しく優れているが、金型を用いて射出成形を繰り返した場合、金型内に白い粉が析出することがあった。又、電子機器として用いた場合、高温高湿下でのクリープの特性が十分でなく、改善が望まれていた。

【0005】本発明者等がこの粉を分析した結果、この粉は未反応モノマー、低次オリゴマー成分及びポリマー分解物であることが判明した。この未反応モノマー、低次オリゴマーあるいはポリマー分解物成分は電子部品、特にコネクタのような微細な部品を成形する場合、外観を損ねたり、寸法精度が出ない等の点で問題になる。また、金型内に発生する白い粉は金型のベント穴が詰ま

ることがあるため、成形を停止して金型を清掃する必要があった。

【0006】本発明者等は先に、特定のポリアミド共重合体と変性エチレン・ α -オレフィン共重合体とから成る半芳香族ポリアミド樹脂組成物を提案した（特願平10-52273号）。この樹脂組成物は、上述した問題が有効に改善されており、剛性、耐衝撃性、曲げ強度などの機械的強度に優れ、クリープ特性が優れ、かつ耐衝撃性、耐熱性に優れるなど化学的物性的特性に優れていると共に、成形時に金型汚れを起こしにくく、その上金型のベントのつまりが起りにくく、外観に優れた精密成形品を製造し得るという優れた利点を有している。

【0007】しかしながら、先に提案した樹脂組成物では、成形時の金型離型力が高いという問題があり、例えばコネクタのような成形品を製造する場合には、複雑な構造の金型を用いて成形が行われるため、離型不良を屢々生じ、未だ改良の余地がある。従って本発明の目的は、高温高湿下でのクリープ特性等の特性に優れていると共に、成形の際に金型汚れが生じにくく、しかも金型離型性が改善された半芳香族ポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(A) 主たる構成成分単位がジカルボン酸成分単位とジアミン成分単位とからなる繰返し単位から形成されるポリアミドであって、該ジカルボン酸成分単位の少なくとも45モル%以上が、テレフタル酸成分単位であり、該ジアミン成分単位が、炭素原子数4~18の直鎖アルキレンジアミン成分単位および/または側鎖アルキル基を有する炭素原子数4~18のアルキレンジアミン成分単位から成るポリアミド共重合体、(B) (i)炭素原子数12のラクタムから誘導される構成単位、(ii)炭素原子数12のアミノカルボン酸から誘導される構成単位及び(iii)ドデカン二酸とジアミンとから誘導される構成単位からなる群より選ばれる少なくとも一種を構成単位として含む脂肪族ポリアミド、(C) グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体のグラフト変性体及び該芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の水素化物のグラフト変性体からなる群より選ばれる少なくとも1種のグラフト変性物、を含有して成り、前記(A)、(B)及び(C)成分の合計量当り、前記(A)成分を98乃至65重量%、好ましくは88.5乃至76重量%、前記(B)成分を1乃至10重量%、好ましくは1.5乃至4重量%、及び前記(C)成分を1乃至25重量%、好ましくは10乃至20重量%の割合で含有していることを特徴とする半芳香族ポリアミド樹脂組成物が提供される。

【0009】本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物において、

1. ポリアミド共重合体(A)は、DSCにより測定

した融点が280~330℃の範囲にあること；

2. ポリアミド共重合体(A)は、全ジカルボン酸単位当り55モル%以下の範囲でテレフタル酸以外の芳香族カルボン酸単位及び/又は炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸単位を含有していること；

3. ポリアミド(B)は、射出成形による試験片について、ASTM D790により測定した曲げ弾性率が1300MPa以上であること；

4. 前記グラフト変性物(C)は、密度が0.85~0.95g/cm³の範囲にあること；が好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、半芳香族ポリアミドの内でも上記(A)の特定の半芳香族ポリアミドを選択し、この半芳香族ポリアミド(A)に、特定のポリアミド(B)（例えばナイロン12）及び特定のグラフト変性物(C)をブレンドしたことが重要な特徴であり、このような組み合わせを採用することにより金型離型性を向上させ、また成形体中のオリゴマー析出量を少なくし、成形金型のベント孔のつまりが抑制されて長時間成形が可能となる。また、本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、流動性が優れており、成形温度を低くできるという利点をもたらす。更に本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、高温高湿下でのクリープ特性、耐熱老化性、耐熱変形性、耐衝撃性に優れている。しかも、このような靱性の低下を抑制することによっても、芳香族ポリアミドが本質的に有している他の優れた特性、例えば機械的強度、低吸水性などの特性が殆ど低下しないという利点もある。

【0011】[半芳香族ポリアミド(A)]本発明で用いる半芳香族ポリアミド(A)は、主たる構成成分単位が特定のジカルボン酸成分単位[a]と、特定の脂肪族ジアミン成分単位[b]とからなる繰返し単位から構成されている。

【0012】この半芳香族ポリアミド(A)は、ポリアミド中に存在する全ジカルボン酸成分単位を100モル%とすると、テレフタル酸成分単位(a-1)を45~100モル%、好ましくは50~90モル%、さらに好ましくは60~80モル%の量で含有している。また、この半芳香族ポリアミドは、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位(a-2)を0~55モル%、好ましくは0~40モル%、さらに好ましくは0~30モル%の量で含有している。さらに、脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を0~55モル%の量で含有している。上記半芳香族ポリアミドは、少量の脂肪族ジカルボン酸成分単位(a-3)を有することにより、具体的には、10~50モル%、さらに好ましくは20~40モル%の量で含有することにより、優れた成形性を有する。なお、脂肪族ジカルボン酸成分単位の含有率が55モル%を超えると、必然的にテレフタル酸成分単位の含有率が45モル%を下回ることになり、このような半芳

香族ポリアミドでは、吸水率が高く、融点も280℃を下まわる傾向がある。従って、このような半芳香族ポリアミドから形成された成形体は、吸水による寸法変化が大きくなる、又は耐熱性が十分でない傾向があり、本発明には不適當である。

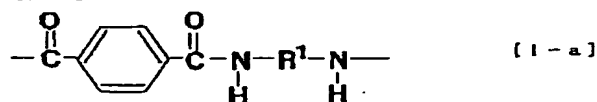
【0013】上記のジカルボン酸成分単位と共に繰り返し単位を形成するジアミン成分単位〔b〕は、炭素原子数4～18の直鎖状アルキレンジアミン成分単位、および／または、側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位である。

【0014】この中でも、本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、全ジアミン成分単位100モル%に対し、炭素原子数4～18の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン成分単位〔b-1〕を55～99モル%、好ましくは70～98モル%、特に好ましくは80～95モル%の量で含有していることがより好ましい。また側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位〔b-2〕を、1～45モル%、好ましくは2～30モル%、特に好ましくは5～20モル%の量で含有している。このように二種類の特定のアルキレンジアミン成分単位を上記のような量で含有する場合には、本発明の組成物の主成分たる半芳香族ポリアミドの融点が、射出成形の際に成形体（或いは溶解したポリアミド）がガス焼けを引き起こさない程度にまで低下するので特に好ましい。又、金型内への白い粉の析出、即ち金型への付着物量（Mold Deposit）が軽減され、しかもポリアミドのTgが100℃以上と高く、高温高湿下でのクリープ特性が優れるという利点を有する。

【0015】すなわち、炭素原子数4～18の直鎖アルキレンジアミン成分単位〔b-1〕の含有率が99モル%以下であると、射出成形時の白粉、即ち金型への付着物（Mold Deposit）の発生がより起き難くなる。また、側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位〔b-2〕の含有率が45モル%以下であると、半芳香族ポリアミドの結晶化速度が遅くなり耐熱特性が特に良い。

【0016】上記のようなジカルボン酸成分単位とジアミン成分単位とからなる半芳香族ポリアミド繰り返し単位を式で表すと以下になる。半芳香族ポリアミドを形成する繰り返し単位は、必須成分単位であるジカルボン酸成分単位〔a〕として、テレフタル酸成分単位〔a-1〕を有している。このようなテレフタル酸成分単位〔a-1〕を有する繰り返し単位は、次式〔I-a〕：

〔化1〕



式中、R¹は、側鎖を有することもある炭素原子数4～

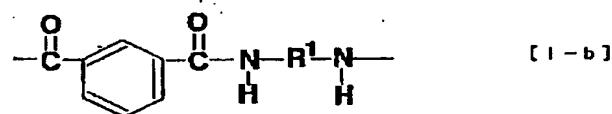
18のアルキレン基である、で表すことができる。このジカルボン酸成分単位〔a〕は、全部が上記〔I-a〕で表される成分単位である必要はなく、上記のようなテレフタル酸成分単位〔a-1〕の一部が他のジカルボン酸成分で置き換わった単位から成っていてもよい。

【0017】このテレフタル酸成分以外の他のカルボン酸成分単位には、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位〔a-2〕と脂肪族ジカルボン酸成分単位〔a-3〕とがある。

10 【0018】テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位〔a-2〕の例としては、イソフタル酸成分単位、2-メチルテレフタル酸成分単位およびナフタレンジカルボン酸成分単位を挙げることができる。このようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸から誘導される成分単位としては、特にイソフタル酸成分単位が好ましい。

20 【0019】このようなテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位〔a-2〕のうち、本発明において特に好ましいイソフタル酸成分単位を有する繰り返し単位は、次式〔I-b〕：

〔化2〕

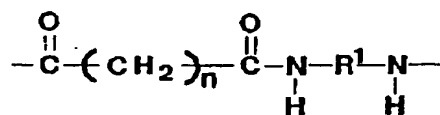


式中、R¹は側鎖を有することもある炭素原子数4～18のアルキレン基である、で表わすことができる。

30 【0020】脂肪族ジカルボン酸成分単位〔a-3〕は、炭素原子数4～20、好ましくは6～12のアルキレン基を有する脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸およびセバシン酸を挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸成分単位としては、特にアジピン酸成分単位およびセバシン酸成分単位が好ましい。中でもアジピン酸が好ましい。

40 【0021】ジカルボン酸成分単位〔a〕を構成する他のジカルボン酸成分単位として、脂肪族ジカルボン酸成分単位〔a-3〕を有する繰り返し単位は、次式〔I-1〕：

〔化3〕



式中、R¹は側鎖を有することもある炭素原子数4～18のアルキレン基であり、nは通常2～18、好ましく

は4～10の整数を表わす、で表わすことができる。

【0022】本発明で用いる半芳香族ポリアミドを形成するジアミン成分単位〔b〕は、炭素原子数4～18の直鎖アルキレンジアミン成分単位(b-1)および/または側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位(b-2)である。

【0023】このような直鎖アルキレンジアミン成分単位(b-1)の具体的な例としては、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカンおよび1, 12-ジアミノドデカンを挙げる事ができる。これらのなかでは、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカンおよび1, 12-ジアミノドデカンから誘導される成分単位が好ましく、本発明で用いる半芳香族ポリアミド中にはこれらの成分単位が複数種類含有されていてもよい。さらに、これらの中でも、1, 6-ジアミノヘキサンから誘導される成分単位が特に好ましい。

【0024】また、側鎖アルキル基を有する炭素原子数4～18のアルキレンジアミン成分単位(b-2)の具体的な例としては、1-ブチル-1, 2-ジアミノエタン、1, 1-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、1-エチル-1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、1, 4-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2, 5-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 4-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、3, 3-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 2-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 4-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2, 3-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2, 4-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2, 5-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2, 2-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-4-エチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-エチル-4-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、3-イソプロピル-1, 7-ジアミノヘプタン、3-イソオクチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、1, 3-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、1, 4-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、2, 4-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、3, 4-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、4, 5-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、2, 2-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、3, 3-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、4, 4-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、3, 3, 5-トリメチル-1, 8-ジアミノオクタン、2, 4-ジエチル-1, 8-ジアミノオクタン、および5-メチル-1, 9-ジアミノノナンから誘導される成分単位を挙げる事ができる。

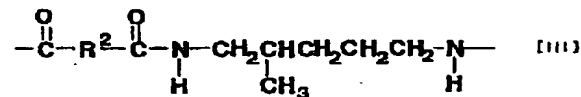
3-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、4, 4-ジメチル-1, 8-ジアミノオクタン、3, 3, 5-トリメチル-1, 8-ジアミノオクタン、2, 4-ジエチル-1, 8-ジアミノオクタン、および5-メチル-1, 9-ジアミノノナンから誘導される成分単位を挙げる事ができる。

【0025】なお、本発明において、側鎖アルキル基を有するアルキレンジアミン成分単位の説明で示す炭素原子数は、特に限定しないかぎり、主鎖アルキレン基の炭素原子数と側鎖アルキル基の炭素原子数との合計である。

【0026】上記のような側鎖アルキル基を有するアルキレンジアミン成分単位の中でも、炭素原子数1～2の側鎖アルキル基を1～2個有すると共に、主鎖の炭素原子数が4～10である側鎖アルキルジアミンから誘導される成分単位が好ましく、さらに2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン成分単位、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン成分単位が特に好ましい。

【0027】以下に本発明で用いる特に好ましい側鎖アルキルジアミンである2-メチル-1, 5-ジアミノペンタンから誘導された成分単位を有する繰り返し単位の例を、下記式〔III〕に示す。

【化4】



式中、R² は、その45乃至100モル%がp-フェニレン基であるという条件下に、p-フェニレン基、m-フェニレン基またはアルキレン基などの二価の炭化水素基である。

【0028】本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分単位として、上記の主成分単位であるテレフタル酸成分単位、さらにイソフタル酸成分単位に代表されるテレフタル酸以外の二価の芳香族カルボン酸から誘導される成分単位および上述の脂肪族ジカルボン酸成分単位の外に、少量のトリメリット酸あるいはピロメリット酸のような三塩基性以上の多価カルボン酸から誘導される成分単位を含有していてもよい。ポリアミド中に、このような多価カルボン酸から誘導される成分単位は、通常は0～5モル%含有されることが出来る。

【0029】本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、濃硫酸中30℃の温度で測定した極限粘度〔η〕は、通常は0.5～3.0dl/g、好ましくは0.5～2.8dl/g、特に好ましくは0.6～2.5dl/gの範囲にある。

【0030】また、上述した半芳香族ポリアミドは、従来から使用されている脂肪族ポリアミドよりも高い融点を示すが、その融点は多くの場合280～330℃の範囲にあり、好ましくは280～310℃、より好ましく

は 290～305℃の範囲内に融点を有する。尚、この半芳香族ポリアミドを、後述する様に 2 種以上のポリアミドのブレンドにより製造する場合、その融点は、2 種以上のポリアミドのブレンド物についての DSC 測定により観測することができ、また (A)～(C) 成分の全てを含む組成物の状態で DSC 測定を行ってもよい。さらに、この半芳香族ポリアミドは、耐熱性が特に優れていると共に、吸水率が低く、成型品のアニールによる後結晶化が少ない。また非晶部におけるガラス転移温度は通常は 80℃以上、好ましくは 90～150℃、より好ましくは 100～150℃の範囲内にある。従って、この半芳香族ポリアミドは、クリープ変形性に優れているとともに、金型汚れが生じにくい。

【0031】本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分とジアミン成分との重縮合により製造することができる。具体的には、この半芳香族ポリアミドは、テレフタル酸、或いは更にテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸と、直鎖状ジアルキレンジアミン、及び／又は、側鎖アルキル基を有するアルキレンジアミンとを、上述の量で水性媒体中に配合し、次亜リン酸ナトリウム等の触媒の存在下に、加圧しながら加熱してまずポリアミド前駆体を製造し、次いでこのポリアミド前駆体を熔融混練することにより製造することができる。なお、ポリアミド前駆体を製造する際には、安息香酸のような分子量調整剤を配合することもできる。

【0032】また、この半芳香族ポリアミドは、側鎖アルキル基を有するポリアミドと側鎖を有しないポリアミドとを個別に製造し、これらを熔融混練することによりアミド交換反応を行わせて製造することもできる。

【0033】また、本発明で用いる半芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸成分単位およびジアミン成分単位が上記範囲内になるように、組成の異なる少なくとも 2 種類のポリアミドの配合量を調整して、これを熔融混練することにより製造することもできる。

【0034】例えば、上述した半芳香族ポリアミド

(A) の代表的なものとして、

(A-1) : ジカルボン酸成分単位が、テレフタル酸成分単位 45～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～55 モル%および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～55 モル%とからなり、且つジアミン成分単位が、炭素原子数 4～18 の直鎖アルキレンジアミン成分単位 100 モル%であるポリアミド (以下、「直鎖ポリアミド」と呼ぶ) 及び、

(A-2) : ジカルボン酸成分単位が、テレフタル酸成分単位 45～100 モル%と、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位 0～55 モル%および／または炭素原子数 4～20 の脂肪族ジカルボン酸成分単位 0～55 モル%とからなり、且つジアミン成分単位が、炭素

原子数 4～18 の直鎖アルキレンジアミン成分単位 5～95 モル%および側鎖アルキル基を有する炭素原子数 4～18 のアルキレンジアミン成分単位 5～95 モル%からなるポリアミド (以下、「側鎖ポリアミド」と呼ぶ) を例示することができ、直鎖ポリアミド (A-1) と側鎖ポリアミド (A-2) とは、熔融混練等により組み合わされているともよい。

【0035】直鎖ポリアミド (A-1) としては、以下のものを例示することができる。

(A-1-1) : 前記式 [I-a] と [II] の構成成分単位からなるポリアミド。但し、式 [I-a] 及び [I] 中の R¹ 基は、何れも直鎖のアルキレン基 (C 数: 4～18) とする。この場合、[I-a] 単位が 45 モル%以上、好ましくは 45 乃至 70 モル%、最も好ましくは 45 乃至 60 モル%、[II] 単位が 55 モル%以下、好ましくは 55 乃至 30 モル%、最も好ましくは 55 乃至 40 モル%の範囲にあるのがよい。

【0036】(A-1-2) : 前記式 [I-a] と [I-b] と [II] との構成成分単位からなるポリアミド。但し、式 [I-a]、[I-b] 及び [II] 中の R¹ 基は、何れも直鎖のアルキレン基 (C 数: 4～18) とする。この場合、[I-a] 単位が 50 乃至 80 モル%、好ましくは 60 乃至 70 モル%、[I-b] 単位が 10 乃至 40 モル%、好ましくは 20 乃至 30 モル%、[I] 単位が 30 乃至 50 モル%、好ましくは 20 乃至 10 モル%の範囲にあるのがよい。

(A-1-3) : 前記式 [I-a] と [I-b] との構成成分単位からなるポリアミド。但し、式 [I-a]、[I-b] 中の R¹ 基は、何れも直鎖のアルキレン基 (C 数: 4～18) とする。この場合、[I-a] 単位が 50 乃至 80 モル%、好ましくは 60 乃至 70 モル%、[I-b] 単位が 10 乃至 40 モル%、好ましくは 20 乃至 30 モル%の範囲にあるのがよい。

【0037】側鎖ポリアミド (A-2) としては、以下のものを例示することができる。

(A-2-1) : 前記式 [I-a] と [III] との構成成分単位からなるポリアミド。但し、式 [I-a] 中の R¹ 基は直鎖のアルキレン基 (C 数: 4～18) とし、式 [III] 中の R² 基は、p-フェニレン基とする。この場合、[I-a] 単位が 5 乃至 95 モル%、好ましくは 30 乃至 70 モル%、最も好ましくは 40 乃至 60 モル%、[III] 単位が、95 乃至 5 モル%、好ましくは 70 乃至 30 モル%、最も好ましくは 60 乃至 40 モル%の範囲にあるのがよい。

【0038】(A-2-2) : 前記式 [I-a] と [I-b] と [III] との構成成分単位からなるポリアミド。但し、式 [I-a] 及び [I-b] 中の R¹ 基は何れも直鎖のアルキレン基 (C 数: 4～18) とし、式 [III] 中の R² 基は、p-フェニレン基とする。この場合、[I-a] 単位が 25 乃至 65 モル%、好ましくは 30

乃至50モル%、[I-b]単位が5乃至30モル%、好ましくは10乃至20モル%、[III]単位が30乃至70モル%、好ましくは40乃至60モル%の範囲にあるのがよい。具体例としては、

(A-1-1): TA/AA/HMDA、

(A-1-2): TA/IA/HMDA、

(A-1-3): TA/IA/AAまたはSA/HMDA、

(A-2-1): TA/HMDA/MPMDA、TA/AA/HMDA/MPMDA、TA/NMDA/MDA 10
O、TA/AA/NMDA/MDAO、

(A-2-2): TA/IA/HMDA/MPMDA、
TA/IA/NMDA/MDAO、

等が挙げられる。ここで、

TA: テレフタル酸、

IA: イソフタル酸、

AA: アジピン酸、

SA: セバシン酸、

HMDA: ヘキサメチレンジアミン (1, 6-ジアミノヘキサン)、

MPMDA: 2-メチル-1, 5-ペンタメチレンジアミン、

NMDA: ノナメチレンジアミン (1, 9-ジアミノノナン)、

MDAO: 2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、
を表す。本発明においては、特に上記のポリアミド

(A) の中でも、(A-2-1)、(A-2-2) が好ましく使用できる。

【0039】上記の直鎖ポリアミド(A-1)、側鎖ポリアミド(A-2)は、いずれも組成によっては単独で 30
(A)成分として用いることが可能であるが、上記の直鎖ポリアミド(A-1)と側鎖ポリアミド(A-2)とを組み合わせると半芳香族ポリアミド(A)として用いる場合、直鎖ポリアミド(A-1)が45重量部以上、特に50乃至95重量部、側鎖ポリアミド(A-2)を5重量部以上、特に5乃至50重量部の量で用いるのが好ましい。これらの中でも、(A-1-1)の直鎖ポリアミドと(A-2-1)の側鎖ポリアミドとから半芳香族ポリアミド(A)を調製する場合、(A-1-1)を45乃至95重量%、好適には60乃至90重量%、最も好適には70乃至85重量%、(A-2-1)が55乃至5重量%、好適には40乃至10重量%、最も好適には30乃至15重量%の量で用いるのがよい。この範囲においては、特にクリープが優れ、白い粉の発生の少ない半芳香族ポリアミド樹脂組成物を得ることができる。上述した半芳香族ポリアミド(A)は、後述するポリアミド(B)とグラフト変性物(C)との合計量(A+B+C)当り、98乃至65重量%、特に88.5乃至76重量%の量で使用される。

【0040】[ポリアミド(B)] 本発明において、上 50

述した半芳香族ポリアミド(A)と組み合わせて用いられるポリアミド(B)は、(i)炭素原子数12のラクタムから誘導される構成単位、(ii)炭素原子数12のアミノカルボン酸から誘導される構成単位及び(iii)ドデカン二酸とジアミンとから誘導される構成単位のうち少なくとも一種を有するものである。ここで、ジアミンとしては脂肪族ジアミンが好ましく用いられる。脂肪族ジアミンとしては、(A)成分で説明したと同様のジアミンが用いられ、直鎖状ジアミンが好ましく、炭素原子数6~12のジアミンがより好ましい。ポリアミド(B)としては、例えば、12-アミノドデカン酸ラクタムの開環重縮合や12-アミノドデカン酸の重縮合によって得られるナイロン12、ヘキサメチレンジアミンとドデカン二酸の重縮合によって得られるナイロン6, 12等が挙げられる。本発明では特に炭素原子数12のラクタム、アミノカルボン酸から誘導される構成単位を有するものが好ましい。本発明によれば、このようなポリアミド(B)を前述した半芳香族ポリアミド(A)と併用することによって成形時の金型離型性を向上させることができる。例えば、後述する比較例にも示されている通り、炭素原子数の異なるラクタム若しくはアミノカルボン酸から得られたポリアミドを用いた場合や(比較例3)、ナイロン6, 6のようにジアミンとジカルボン酸とから得られるポリアミドを用いた場合には(比較例2)、金型離型性を向上させることはできず、半芳香族ポリアミド(A)を単独で用いた場合と比較して(比較例1)、金型離型性はむしろ低下してしまう。

【0041】また本発明においては、上述したポリアミド(B)を半芳香族ポリアミド(A)及び後述する変性エチレン・ α -オレフィン共重合体(C)とブレンドすることが重要であり、このポリアミド(B)は、半芳香族ポリアミド(A)及び変性エチレン・ α -オレフィン共重合体(C)との合計量(A+B+C)当り、1乃至10重量%、特に1.5乃至4重量%の量で使用される。ポリアミド(B)の使用量が、上記範囲よりも少ないと金型離型性を十分に向上させることが困難となり、上記範囲よりも多量に使用されると、白い粉の発生を防止することが困難となったり、耐クリープ特性が低下する等の不都合を生じる。また、前述した炭素原子数12のラクタム若しくはアミノカルボン酸から誘導される単位を、共重合により、半芳香族ポリアミド(A)中に組み込んだだけで、別途(B)成分を配合しない場合には、比較例4にも示されている様に、金型離型性を向上させることは困難となってしまう。

【0042】上述したポリアミド(B)は、金型離型性を向上させるという本発明の目的が損なわれない限りにおいて、炭素原子数12のラクタムや炭素原子数12のアミノカルボン酸以外のラクタム、アミノカルボン酸、或いはドデカン二酸とジアミンからなる構成単位以外の各種のジアミン、ジカルボン酸等から誘導される単位を

含んでいてもよく、例えばこのような他の単位を通常 50 モル%以下、好ましくは 20 モル%未満、より好ましくは 5 モル%未満、最も好ましくは 1 モル%未満含有していてもよい。特に好ましくは他の成分が実質的に共重合されていないことである。即ち、炭素原子数 12 のラクタムや炭素原子数 12 のアミノカルボン酸、或いはドデカン二酸とジアミンとからなる構成単位が、50 モル%以上、好ましくは 80 モル%以上、より好ましくは 95 モル%以上、最も好ましくは 99 モル%以上である。本発明で用いるポリアミド (B) は、一般に、濃硫酸中 30℃の温度で測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.3 乃至 4 dl/g、好ましくは 0.4 乃至 3 dl/g、最も好ましくは 0.6 乃至 1.5 dl/g の範囲にある。またかかるポリアミド (B) は、射出成形による試験片について、ASTM D790 により測定した曲げ弾性率が 1300 MPa 以上、特に 1400 MPa ~ 2000 MPa であるようなものが好ましい。

【0043】 [グラフト変性物 (C)] 本発明においては、上述した半芳香族ポリアミド (A) 及び (B) に加えて、グラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体 (C-1)、グラフト変性芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体 (C-2) 及びグラフト変性された芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の水素化物 (C-3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のグラフト変性物 (C) を使用することができ、このような (C) 成分を配合することにより、成形時における白い粉の発生を一層有効に防止でき、金型汚れを有効に防止することができる。このグラフト変性物 (C) は、前記 (A) 及び (B) 成分との合計量 (A+B+C) 当り、1 乃至 25 重量%、好ましくは 10 乃至 20 重量%の量で使用するのがよい。

【0044】 このグラフト変性物 (C) は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1]、芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体 [C2] 或いは該芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体の水素化物 [C3] を不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性されたものである。グラフト変性物 (C)、特にグラフト変性エチレン・ α -オレフィン共重合体は、密度が 0.85 ~ 0.95 g/cm³、好ましくは 0.89 ~ 0.95 g/cm³、さらに好ましくは 0.90 ~ 0.94 g/cm³、最も好ましくは 0.91 ~ 0.93 g/cm³ の範囲にあるものである。この範囲でクリープ特性が優れ、白い粉の発生の少ない組成物を得ることが出来る。

【0045】 グラフト変性に付するエチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] は、エチレンと、 α -オレフィン、特に炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンとからなる。このエチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] のエチレン含有量は、70 モル%以上、好ましくは 80 ~ 98 モル%である。上記 α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-

ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく用いられる。これらの α -オレフィン、単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて用いることができる。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] の密度はグラフト変性の前後で殆ど変化しないことが確認されている。したがって、原料として用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、グラフト変性物と同じ密度のもの、具体的には、密度が 0.85 ~ 0.95 g/cm³、好ましくは 0.89 ~ 0.95 g/cm³、さらに好ましくは 0.90 ~ 0.94 g/cm³、最も好ましくは 0.91 ~ 0.93 g/cm³ の範囲にあるものを用いるのが好ましい。

【0046】 さらに、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] は、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線の最大ピーク位置の温度 (融点; Tm) が、通常、90℃乃至 127℃、好ましくは 95 ~ 120℃の範囲であるが、融点を示さない非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することもできる。さらにまた、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] は、通常、X線回折法により測定した結晶化度が 20 ~ 60%、さらに好ましくは 25 ~ 55%、好ましくは 30 ~ 50% の範囲にあるが、上記の様に、非晶性のものも使用することができる。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 190℃, 2.16 kg 荷重) は、通常 0.01 ~ 100 g/10 分、好ましくは 0.1 ~ 50 g/10 分、さらに好ましくは 0.2 ~ 20 g/10 分の範囲にある。

【0047】 上記のような物性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体 [C1] は、チタン (Ti) 系、バナジウム (V) 系、ジルコニウム (Zr) 系等の触媒を用いて、従来公知の方法で製造することができる。

【0048】 本発明の組成物に配合されるグラフト変性芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体 (C-2) またはその水素化物 (C-3) は、芳香族ビニル系炭化水素と共役ジエン系化合物とのランダム共重合体あるいはブロック共重合体、或いはこれらの共重合体の水素化物の不飽和カルボン酸またはその誘導体によるグラフト変性物である。ここで、変性物の調製に使用される芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体 [C2] 及びその水素化物 [C3] の具体的な例としては、スチレン・ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、水素添加スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素添加スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムおよびスチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム等を挙

げることができる。

【0049】これらの共重合体中において、芳香族ビニル系炭化水素から誘導される繰返し単位と共役ジエンから誘導される繰返し単位とのモル比（芳香族ビニル炭化水素／共役ジエン）は、通常は10／90～70／30である。また、水素添加した共重合体ゴムとは、上記の共重合体ゴム中に残存する二重結合の一部または全部を水素化した共重合体である。

【0050】この芳香族ビニル系炭化水素・共役ジエン共重合体またはその水添物について135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常は0.01～10 dL/g、好ましくは0.08～7 dL/gの範囲内にあり、ガラス転移温度(Tg)は、通常は0℃以下、好ましくは-10℃以下、特に好ましくは-20℃以下である。また、X線回折法により測定した結晶化度は0～10%、好ましくは0～7%、特に好ましくは0～5%の範囲内にある。

【0051】本発明で用いるグラフト変性物(C)は、不飽和カルボン酸またはその誘導体のグラフト量が、グラフト変性物(C)100重量%に対して、0.01～5重量%、好ましくは0.1～3重量%の範囲にある。

【0052】上記ベースポリマー[C1、C2、C3]にグラフトされる不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が挙げられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等が挙げられる。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジエチルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-N-モノエチルアミド、マレイン酸-N、N-ジエチルアミド、マレイン酸-N-モノブチルアミド、マレイン酸-N、N-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-N-モノブチルアミド、フマル酸-N、N-ジブチルアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム等が挙げられる。これらのグラフトモノマーの中では無水マレイン酸を使用するのが最も好ましい。

【0053】上記のような不飽和カルボン酸またはその誘導体（グラフトモノマー）を用いたベースポリマー[C1、C2、C3]へのグラフト変性は、従来公知の種々の方法で行なうことができる。たとえば、ベースポリマー[C1、C2、C3]を押出機を用いて熔融さ

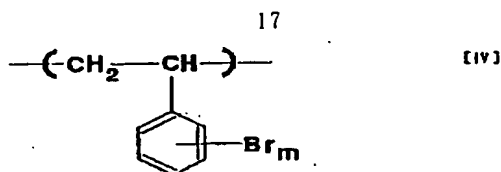
せ、グラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる熔融変性法、あるいはベースポリマー[C1、C2、C3]を溶媒に溶解させ、グラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる溶液変性法がある。いずれの場合にも、グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、ラジカル開始剤の存在下に反応を開始することが好ましい。

【0054】ラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好ましく用いられる。具体的には、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシドベンゾエート)ヘキシン-3,1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド等の有機ペルオキシド；tert-ブチルペルアセテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテート等の有機ペルエステル；アゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物などが用いられる。これらのうちでは、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペルオキシベンゾエート)ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルペルオキシドが好ましい。上記のようなラジカル開始剤は、ベースポリマー[C1、C2、C3]100重量部に対して、通常0.001～1重量部の割合で用いられる。

【0055】また、上記グラフト反応に際し、スチレンのような他のモノマーを共存させてもよい。

【0056】[ポリアミド樹脂組成物]本発明のポリアミド樹脂組成物には、上述した(A)及び(B)成分を必須成分として含有し、必要に応じて(C)成分を溶解ブレンドすることにより調製される。このポリアミド樹脂組成物では、好ましくは示差走査型熱量計(DSC)による測定において、165乃至230℃、好ましくは165乃至185℃の範囲に融点(Tm)が観測される。この融点は、組成物の状態でも、成形品の状態でも、観測することができる。また、この組成物には、更に必要に応じて、臭素化スチレンモノマーから製造した下記式[IV]：

【化5】



式中、mは1以上5以下の数である、の構造単位を主要構成成分とするポリ臭素化スチレン、ポリエチレンエーテルの臭素化物、ポリスチレンの臭素化物等の有機難燃剤を配合することが出来る。

【0057】ポリ臭素化スチレンは二臭素化スチレン単位を60重量%以上含有しているものが好ましく、70重量%以上含有しているものが特に好ましい。二臭素化スチレン以外に一臭素化スチレンおよび/または三臭素化スチレンを40重量%以下、好ましくは30重量%以下共重合したポリ臭素化スチレンであってもよい。

【0058】この有機難燃剤の添加量は、半芳香族ポリアミド(A)100重量部に対して0~60重量部であり、好ましくは1~20重量部、特に好ましくは2~15重量部である。また難燃性をより十分出すためには40~60重量部程度入れることが好ましい。

【0059】本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物において、上記有機難燃剤以外に酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、酸化スズ、酸化鉄、酸化亜鉛、硝酸亜鉛の中から選ばれた少なくとも1種の難燃剤を使用することができ、特にアンチモン酸ソーダ、とりわけ550℃以上の高温で熱処理した実質的に無水のアンチモン酸ソーダが好ましい。難燃剤の添加量は0~10重量部であり、好ましくは2~8重量部である。

【0060】本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物には、更に必要に応じてPPS(ポリフェニレンスルフィド)、PPE(ポリフェニルエーテル)、PES(ポリエーテルスルホン)、PEI(ポリエーテルイミド)、LCP(液晶ポリマー)およびこれらの樹脂の変性物などの耐熱性樹脂を配合することもでき、特にポリフェニレンスルフィドが好ましい。本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物中における上記耐熱性樹脂の配合量は通常は50重量%未満、好ましくは0~40重量%である。

【0061】さらに、本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物には、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、銅化合物、ハロゲン化アルカリ金属化合物などの酸化防止剤(耐熱安定剤)を配合することができる。

【0062】リン系酸化防止剤の例としては、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、トリフェニルホスファイト、2-エチルヘキシル酸ホスフェート、ジラウリルホスファイト、トリ-iso-オクチルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリラウリル-ジ-チ

オホスファイト、トリラウリル-トリ-チオホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(モノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-ジ-トリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチル)トリデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチル-ジ-トリデシル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリデシルホスファイト、トリスステアリルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ソルビット-トリ-ス-ホスファイト-ジステアリル-モノ-C30-ジオールエステルおよびビス(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトを挙げることができる。これらの中でもビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトおよびビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどのペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト系のリン系酸化防止剤、並びに、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビスフェニレンジホスファイトを挙げることができる。

【0063】フェノール系酸化防止剤の例としては、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニル]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、スチレン化フェノール、4-ヒドロキシ-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,5-ジ-tert-ブチル-ハイドロキノン、シクロヘキシルフェノール、ブチルヒドロキシアニゾール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソ-プロピリデンビスフェノール、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1-ビス-

(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルメチルベンジル) 4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリスメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス[β -(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル-オキシエチル] イソシアネート、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、およびN, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール-4-ヒドロキシシナナムアミド) を挙げることができる。

【0064】また、アミン系酸化防止剤の例としては、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、アルドール- α -ナフチルアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノンのポリマーおよび6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンを挙げることができる。

【0065】イオウ系酸化防止剤の例としては、チオビス(β -ナフトール)、チオビス(N-フェニル- β -ナフチルアミン)、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ドデシルメルカブタン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、ジラウリルチオジプロピオネートおよびジステアрилチオジプロピオネートを挙げることができる。

【0066】銅化合物としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、塩化第二銅、臭化第二銅、ヨウ化第二銅、リン酸第二銅、ピロリン酸第二銅、硫化銅、硝酸銅、及び酢酸銅などの有機カルボン酸の銅塩等を挙げることができる。ハロゲン化アルカリ金属化合物としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨ

ウ化ナトリウム、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムなどを挙げることができる。これらの内、特にヨウ化カリウムが好ましい。

【0067】これらの酸化防止剤は、単独であるいは組み合わせて使用することができる。このような酸化防止剤の中でも特にリン系酸化防止剤を単独で、あるいは他の酸化防止剤と組み合わせて使用することが特に好ましい。また銅化合物とハロゲン化アルカリ金属化合物とは併用することが好ましい。

【0068】また、これらの酸化防止剤の内、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤及び硫黄系酸化防止剤は、ポリアミド(A) 100重量部当たり、0.05~2重量部、好ましくは0.1~1.5重量部、最も好ましくは0.2~1.0重量部の範囲内の量で使用することが好ましい。

【0069】また、本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物には、無機質強化材として、繊維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機充填材を配合することができる。

【0070】たとえば、繊維状の無機充填剤の好適な例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維およびホウ素繊維を挙げることができる。中でも特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、成形性が向上すると共に、無機質強化材を含有する成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常は、0.1~20mm、好ましくは0.3~6mmの範囲にあり、アスペクト比が、通常は10~2000、好ましくは30~600の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。このようなガラス繊維は、樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは5~180重量部の量で、さらに好ましくは5~150重量部の量で配合される。

【0071】上記の繊維状の無機充填材の他、本発明において使用される粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の充填材の例としては、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、ワラストナイト、ケイソウ土、クレー、カオリン、球状ガラス、マイカ、セッコウ、ベンガラ、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛などの粉状あるいは板状の無機化合物、チタン酸カリウムなどの針状の無機化合物を挙げることができる。

【0072】これらの充填材は、2種以上混合して使用することもできる。また、これらの充填材をシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。

【0073】なお、このような充填材の平均粒径は、通常0.1~200 μ m、好ましくは1~100 μ mの範

圈内にある。

【0074】このような充填材は、樹脂成分100重量部に対して、通常200重量部以下の量で、好ましくは100重量部以下の量で、特に好ましくは1～50重量部の量で使用される。

【0075】また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、特性を損なわない範囲内で、上記の成分の他に、有機充填剤、熱安定剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、天然油、合成油およびワックス等の添加剤が配合されていてもよい。

【0076】有機充填材の例としては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリパラフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸（イソフタル酸）との縮合物およびパラ（メタ）アミノ安息香酸の縮合物などの全芳香族ポリアミド；ジアミノジフェニルエーテルと無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸との縮合物などの全芳香族ポリアミドイミド；全芳香族ポリエステル；全芳香族ポリイミド；ポリベンツイミダゾールおよびポリイミダゾフェナントロリンなどの複素環含有化合物；並びに、ポリテトラフルオロエチレンなどから形成されている粉状、板状、繊維状あるいはクロス状物などの二次加工品などを挙げることができる。

【0077】上記のようにして調製した半芳香族ポリアミド樹脂組成物を用いて、通常の溶融成形法、例えば圧縮成形法、射出成形法または押し出し成形法などを利用することにより、所望の形状の成形体を製造することができる。

【0078】例えば、本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物を、シリンダ温度が350～300℃程度に調整された射出成形機に投入して溶融状態にして、所定の形状の金型内に導入することにより成形体を製造することができる。

【0079】本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、特に成形時の金型離型性に優れているため、複雑な金型を用いて成形される製品、例えば電子回路を相互に連結するコネクタなどの製造に極めて有用であり、このような製品を効率よく生産することができる。しかも、本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物から製造されたコネクタは、優れた耐熱性を有していることは勿論、このコネクタは高温高湿下で応力下での変形が少ないという利点もある。勿論、本発明の半芳香族樹脂組成物を用いて製造される成形体の形状に特に制限はなく、例えば電動工具および一般工業部品、ギヤおよびカムなどのような機械部品、ならびに、プリント配線基板および電子部品のハウジングなどのような電子部品など種々の形態の成形体を製造することもでき、特に自動車内外装部品、エンジンルーム内部部品および自動車電装部

品などを形成するための樹脂としても好適である。

【0080】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの例に何ら制約されるものではない。尚、実施例において、融点及び結晶化度の測定、及び得られた樹脂組成物の性能評価は、次の方法により行った。

【0081】密度：190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート（MFR）測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

融点：DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点（T_m）とした。吸熱曲線は、試料をアルミパンに詰め、340℃まで急激に昇温し、340℃で5分間保持した後、20℃/分で室温まで降温し、ついで10℃/分で昇温させることにより求めた。

ガラス転移点（T_g）：ASTM D3418に準じて求めた。

結晶化度：試料を用いて1mmのプレスシートを作成し、23℃でX線回折法により測定した。

【0082】機械的強度：

①曲げ弾性率（FM）

ASTMD-790の方法により測定した。

②アイゾット衝撃強度（IZ）

ASTMD-256（ノッチ有）の方法により測定した。

曲げクリープ特性：JIS K7116の方法に準じて行った。但し、試験雰囲気はJIS C0022で規定された温度40℃、相対湿度93%の条件を採用し、7日後の歪量で評価した。

【0083】金型詰まりの評価：

（1）試験片を作成するための図1（A）のような金型に、末端部に深さ10μm、幅3mm金型のガス抜き（エアベント）を設置し、以下に示す成形条件で射出成形した。

（2）成形条件

a. 成型機：住友重機械工業株式会社製 SG50-M111

b. 成形条件

シリンダ設定温度：320℃

金型温度：120℃

射出速度：60mm/sec

（3）ベント閉塞の判断

未反応モノマー、低次オリゴマー、ポリマー分解物などの成分が多いポリアミドの成形を繰り返すと、これらの成分がベントに堆積し、ベントを閉塞させる。また、ベントが閉塞すると、金型内のエアが抜けにくくなり、最終充填部でガスが断熱圧縮を起こし、高温となる。ガスが高温となると、接電している樹脂が炭化黒化するため、“ガス焼け”が発生し、図1（B）に示す様に、得

られる試験片先端部が黒くなる。このように得られる試験片が黒くなった時点でベント閉塞が起ったことを判断する。

熱変形温度 (HDT) : ASTM D 648 の方法により測定した。

【0084】金型離型力 : コネクターのようにピンが多く表面積の広い形状をした製品金型を使用し、成形後、金型を開き、突き出し機構により金型 (可動側) から成形品を突き出すときの突き出しに必要な圧力をセンサーにより測定した。

【0085】〔参考例1〕

半芳香族ポリアミドの製造

1, 6-ジアミノヘキサン 139.3 g (1.20 モル)、2-メチルー 1, 5-ジアミノペンタン 139.3 g (1.20 モル)、テレフタル酸 365.5 g (2.2 モル)、触媒として次亜リン酸ナトリウム 0.55 g (5.2×10^{-3} モル)、及びイオン交換水 64 ml、を 1 リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250℃、 35 kg/cm^2 の条件で 1 時間反応を行った。1, 6-ジアミノヘキサンと 2-メチルー 1, 5-ジアミノペンタンとのモル比は 50 : 50 である。1 時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約 10 kg/cm^2 低く設定した受器に抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が 0.15 dl/g のポリアミド前駆体 561 g を得た。

【0086】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 330℃ で溶融合して半芳香族ポリアミド (PA-1) を得た。この芳香族ポリアミドの組成は次の通りである。ジアミン成分単位中の 1, 6-ジアミノヘキサン成分単位含有率は、50 モル%、2-メチルー 1, 5-ジアミノペンタン成分単位含有率は、50 モル%であった。

【0087】〔参考例2〕

半芳香族ポリアミドの製造

1, 6-ジアミノヘキサン 269.3 g (2.32 モル)、テレフタル酸 205.6 g (1.24 モル)、アジピン酸 148.0 g (1.01 モル) 触媒として次亜リン酸ナトリウム 0.48 g (4.50×10^{-3} モル)、分子量調節剤として安息香酸 3.43 g (2.81×10^{-2} モル)、及びイオン交換水 62 ml、を 1 リットルの反応器に仕込み、窒素置換後、250℃、 35 kg/cm^2 の条件で 1 時間反応を行った。テレフタル酸とアジピン酸とのモル比は 55 : 45 である。1 時間経過後、この反応器内に生成した反応生成物を、この反応器と連結され、かつ圧力を約 10 kg/cm^2 低く設定した受器に抜き出し、極限粘度 $[\eta]$ が 0.15 dl/g のポリアミド前駆体 559 g を得た。

【0088】次いで、このポリアミド前駆体を乾燥し、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 330℃ で溶融合して半芳香族ポリアミド (PA-2) を得た。この

芳香族ポリアミドの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位含有率は、55 モル%、アジピン酸成分単位含有率は、45 モル%である。

【0089】〔参考例3〕

変性エチレン・1-ブテン共重合体の製造

Ti 系触媒を用いて調製したエチレン・1-ブテン共重合体 [(PE-1) と略す; 密度 = 0.92 g/cm^3 、融点 (T_m) = 124℃、結晶化度 = 48%、MFR (ASTM D 1238、190℃、 2.16 kg 荷重) = 1.0 g/10分 、エチレン含有量 = 96 モル%] 100 重量部、無水マレイン酸 0.8 重量部、及び過酸化化合物 [商品名 パーヘキシナー 25B、日本油脂 (株) 製] 0.07 重量部、をヘキサメチルセキサーで混合し、得られた混合物を 230℃ に設定した 65 mm φ の一軸押出機で溶融グラフト変性することによって、変性エチレン・1-ブテン共重合体 [(MAH-PE-1) と略す] を得た。この変性エチレン・1-ブテン共重合体 (MAH-PE-1) の無水マレイン酸グラフト量を IR 分析で測定したところ、0.8 重量% であった。また MFR (ASTM D 1238、190℃、 2.16 kg 荷重) は 0.27 g/10分 であり、融点は 122℃ であった。密度は 0.92 g/cm^3 であった。

【0090】〔参考例4〕

変性エチレン・プロピレン共重合体の製造

密度が 0.87 g/cm^3 、MFR (ASTM D 1238、190℃、 2.16 kg 荷重) が 1 g/10分 のエチレン・プロピレン共重合体を用いた以外は、参考例 3 と全く同様にして、無水マレイン酸によりグラフト変性された変性エチレン・プロピレン共重合体 [(MAH-PE-2) と略す] を得た。この変性エチレン・プロピレン共重合体 (MAH-PE-2) の無水マレイン酸グラフト量を IR 分析で測定したところ、1.0 重量% であった。また MFR (ASTM D 1238、190℃、 2.16 kg 荷重) は 0.3 g/10分 であり、融点は 118℃ であった。密度は $0.87 \sim 0.88 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0091】〔実施例 1~3〕参考例 1, 2 で得られた半芳香族ポリアミド PA-1, PA-2、参考例 3 で得られた変性エチレン・1-ブテン共重合体 (MAH-PE-1)、及びナイロン 12 [(PA-3) と略す]、タルクを、表 1 に示す割合で混合し、次いで、30 mm φ のベント式二軸スクリュウ押出機を用いて 300~335℃ のシリンダー温度条件で溶融混合して半芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを製造した。この場合、ポリアミド (PA-1) とポリアミド (PA-2) とから成る構成成分中、ジカルボン酸成分についてみると、テレフタル酸成分単位含有率は 72 モル%、アジピン酸成分単位含有率は 28 モル%であり、ジアミン成分についてみると、1, 6-ジアミノヘキサン成分単位含有率は 81 モル%、2-メチルー 1, 5-ジアミノペンタン

成分単位含有率は 19 モル%であった。また、ポリアミド (PA-1) とポリアミド (PA-2) とのブレンド物に由来する融点は、組成物全体の DSC の結果から 305℃であった。Tg は 105℃であった。尚、用いたナイロン 12 は、宇部興産 (株) 製の UBENY 12, 3014B (曲げ弾性率 1450MPa) である。こうして得られたペレットを用いて射出成形試験片を調製し、この試験片について、性能を評価した。評価結果を表 1 に示す。尚、実施例 2 で調製された半芳香族ポリアミド樹脂組成物については、DSC により測定した吸熱曲線を図 2 に示した。

【0092】〔実施例 4〕MAH-PE-1 の代わりに、参考例 4 で調製された変性エチレン・プロピレン共重合体 (MAH-PE-2) を用いた以外は、実施例 2 と全く同様にして半芳香族ポリアミド樹脂組成物から成る射出成形試験片を作成し、その性能評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0093】〔比較例 1〕ナイロン 12 を使用せずに、表 1 に示す配合で実施例 1~3 と同様にして半芳香族ポリアミド樹脂組成物から成る射出成形試験片を作成し、その性能評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0094】〔比較例 2, 3〕ナイロン 12 (PA-3) の代わりに、ナイロン 6, 6 (以下、PA-66 と略す) 或いはナイロン 11 (以下、PA-11 と略す) を用いた以外は実施例 2 と同様に行った。結果を表 1 に示す。尚、ナイロン 6, 6 としては、東レ (株) 製のアミラン CM3007、ナイロン 11 としては、東レ (株) 製のリルサン BMN-0 を用いた。

【0095】〔比較例 4〕半芳香族ポリアミド (PA-1, PA-2) とナイロン 12 (PA-12) をブレンドする代わりに、これらのポリアミド単位を含有する共重合体組成物 (以下、COPA と略す) を用いた。この共重合体組成物 (COPA) は、以下のようにして製造した。

【0096】参考例 2 において芳香族ポリアミド (PA

-2) を製造するために調製した極限粘度 $[\eta]$ が 0.15 dl/g のポリアミド前駆体を用い、この前駆体とアミノドデカン酸モノマーとを重量比で 93:7 の割合でブレンドし、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 330℃で熔融重合して共重合ポリアミドを得た。この共重合ポリアミドの組成は次の通りである。ジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位含有率は、55 モル%、アジピン酸成分単位含有率は、45 モル%、及び上記共重合ポリアミド中のアミノドデカン酸成分単位含有率は、7 重量%である。

【0097】次いで参考例 1 で製造したポリアミド (PA-1) と上記で得られた共重合ポリアミドとを 36.1:63.9 の重量比でブレンドし、二軸押出機を用いてシリンダー設定温度 330℃で熔融押し出しをして共重合ポリアミド組成物 (COPA) を得た。この組成物の各成分単位の組成は次の通りである。ジアミン成分単位中の 1, 6-ジアミノヘキサン成分単位含有率は、82 モル%、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン成分単位含有率は、18 モル%であった。またジカルボン酸成分単位中におけるテレフタル酸成分単位含有率は、71 モル%、アジピン酸成分単位含有率は、29 モル%、及びアミノドデカン酸成分単位含有率は、4.5 重量%であった。

【0098】上記の共重合ポリアミド組成物 (COPA) を、参考例 3 で得られた変性エチレン・1-ブテン共重合体 (MAH-PE-1)、及びタルクと、表 1 に示す割合で混合し、実施例 1~3 と全く同様にして半芳香族ポリアミド樹脂組成物のペレットを製造し、次いでこの樹脂組成物から成る射出成形試験片を作成し、その性能評価を行った。結果を表 1 に示す。また、上記で得られた半芳香族ポリアミド樹脂組成物の DSC により測定した吸熱曲線を図 3 に示した。

【0099】

【表 1】

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
PA-1 (重量部)	30	30	30	30	30	30	30	COPA 85
PA-2 "	50	50	50	50	50	50	50	
PA-3 "	1	3	5	5	—	—	—	
PA-66 "	—	—	—	—	—	5	—	
PA-11 "	—	—	—	—	—	—	5	—
MAH-PE-1 "	19	17	15	—	20	15	15	15
MAH-PA-2 "	—	—	—	15	—	—	—	—
タルク "	1	1	1	1	1	1	1	1
165~230℃の融点	有り	有り	有り	有り	—	—	—	無し
F M (MPa)	2200	2300	2400	2100	2160	2450	2400	2350
I Z (J/m)	200	150	100	250	220	90	100	150
H D T (℃)	98	100	105	95	97	107	105	103
離型力 (kg)	46	42	39	40	48	49	50	49
* ベント閉塞	○	○	○	○	○	○	○	○
* クリープ変形	○	○	○	△	△	○	○	○

ベント閉塞：閉塞までのショット回数で評価

○： > 8000 回
 ○-： $6000 \sim 8000$ 回
 △： $4000 \sim 6000$ 回
 ×： < 4000 回

クリープ変形：歪量 (mm) で評価

○： ≤ 0.8 mm
 ○-： $0.8 \sim 1.2$ mm
 △： $1.2 \sim 1.6$ mm
 ×： > 1.6 mm

【0100】

【発明の効果】本発明の半芳香族ポリアミド樹脂組成物は、特に成形時の金型離型性に優れており、例えば複雑な構造の金型を用いて成形されるコネクタ部品などの製造に特に有効に使用される。また、本発明の樹脂組成物は、成形中のオリゴマー析出量が少ないため、成形金型のベント孔がつまりにくく、長時間成形に適しており、更に、耐熱老化性、耐熱変形性や耐クリープ特性、耐衝撃性にも優れている。

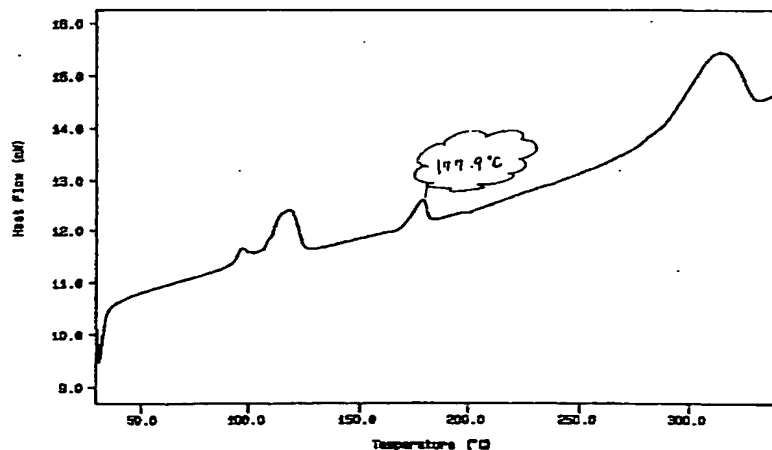
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において、金型詰まりの評価に使用した金型の断面図 (A) 及び成型品の「ガス焼け」を示す図 (B) である。

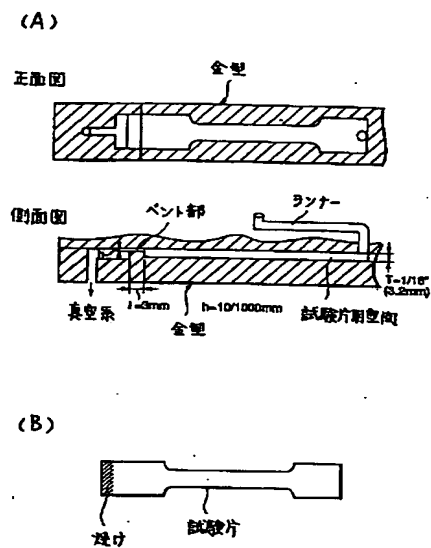
【図2】実施例3で得られた半芳香族ポリアミド樹脂のDSCによる吸熱曲線を示す図である。

【図3】比較例4で得られた半芳香族ポリアミド樹脂のDSCによる吸熱曲線を示す図である。

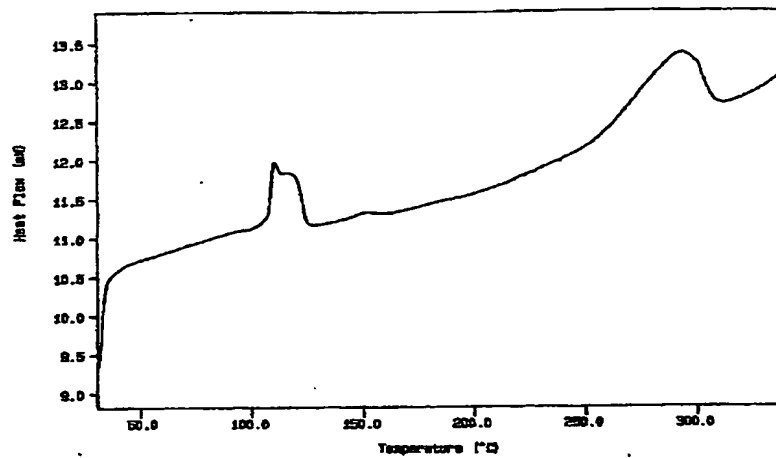
【図2】



【図 1】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 08 L 51:06

識別記号

F I

テーマコード (参考)